

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Anmeldenummer: 90108995.3

Int. Cl.<sup>5</sup>: **C07C 275/26, C07C 275/28, A61K 6/08, A61K 6/09, C08F 20/36**

Anmeldetag: 12.05.90

Priorität: 27.05.89 DE 3917320

Anmelder: **BAYER AG**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
05.12.90 Patentblatt 90/49

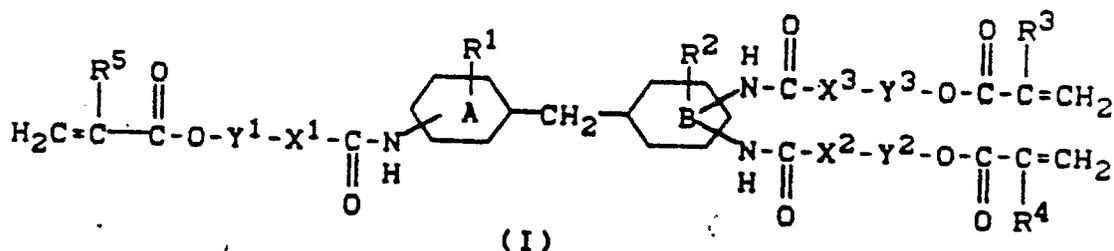
**D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)**

Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

Erfinder: **Müller, Michael, Dr.**  
**Richard-Zanders-Strasse 34**  
**D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)**  
 Erfinder: **Podszun, Wolfgang, Dr.**  
**Roggendorfstrasse 55**  
**D-5000 Köln 80(DE)**  
 Erfinder: **Winkel, Jens, Dr.**  
**Letterhausstrasse 1**  
**D-5000 Koeln 71(DE)**

**Harnstoffgruppen enthaltende (Meth)-Acrylsäure-Derivate von Triisocyanaten und ihre Verwendung.**

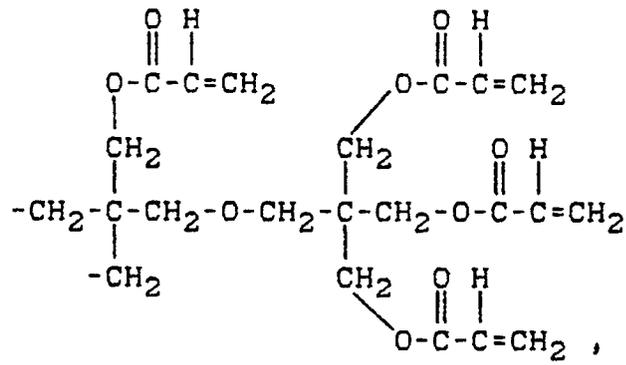
Die Erfindung betrifft neue Harnstoffgruppen enthaltende Acrylsäure- und Methacrylsäure-Derivate von Triisocyanaten der allgemeinen Formel (I)



in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, Y<sup>1</sup>-Y<sup>3</sup>, X<sup>1</sup>-X<sup>3</sup>, A und B die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, im folgenden (Meth)-Acrylsäure-Derivate genannt, und ihre Herstellung. Die neuen Verbindungen können als Monomere für die Anwendung im Dentalbereich eingesetzt werden.

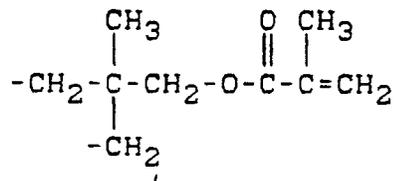


5



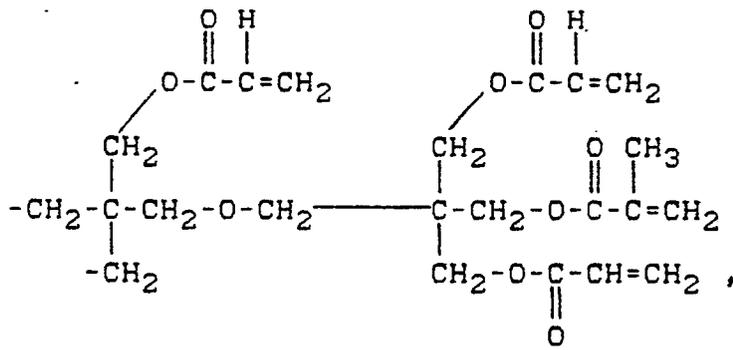
10

15



20

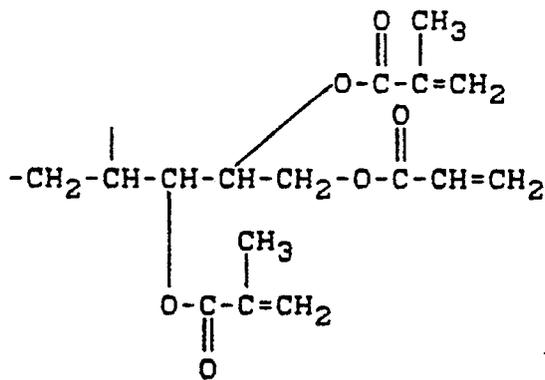
25



30

35

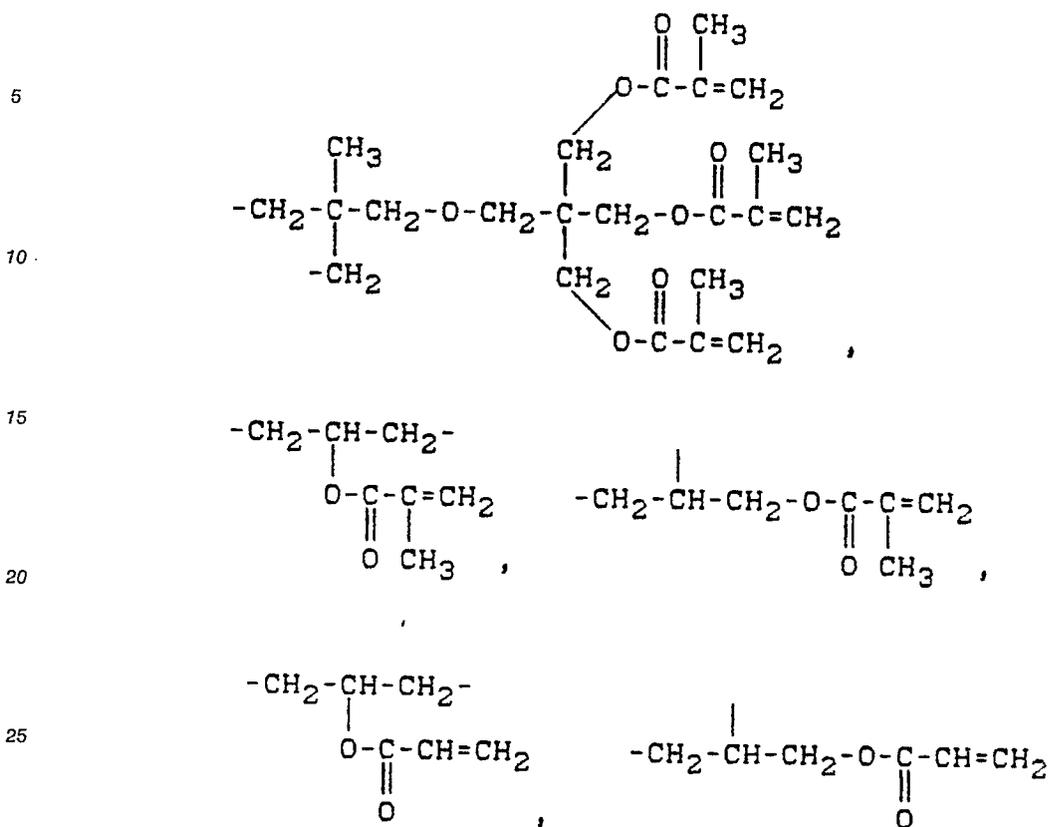
40



45

50

55



30 Der Ring A steht für einen Benzolkern oder einen Cyclohexanrest, der zwei, bzw. drei Substituenten enthält. Der Ring B steht für einen Benzolkern oder einen Cyclohexanrest, der drei bzw. vier Substituenten enthält.

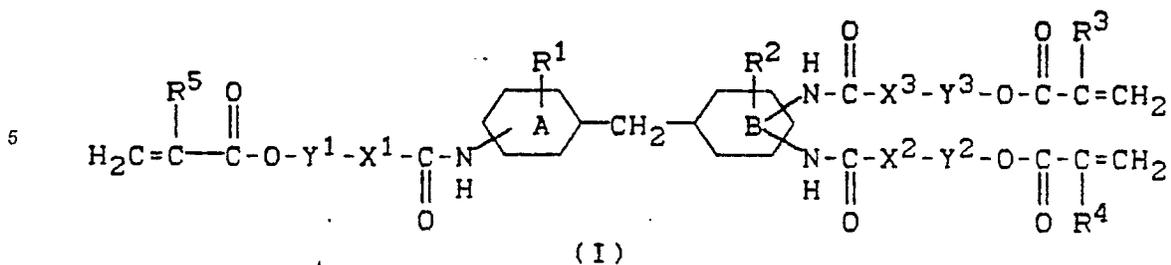
Die neuen (Meth)-Acrylsäure-Derivate sind farblos, schwerflüchtig und ergeben nach der Polymerisation transparente Kunststoffe mit hoher Verschleißfestigkeit.

35 Sie lassen sich besonders gut in Dentalmaterialien, wie Zahnfüllmassen und Beschichtungsmitteln, verwenden. Die so erhaltenen Materialien zeichnen sich durch eine überraschend große Widerstandsfähigkeit gegenüber physikalischer und chemischer Beanspruchung aus. In besonderem Maße sind Härte und Bruchfestigkeit gegenüber üblichen, zu diesem Zweck eingesetzten Materialien, verbessert.

40 In der DE-OS 3 636 189 werden (Meth)-Acrylsäure-Derivate von Triisocyanaten beschrieben, die als Bindeglied zwischen (Meth)-acrylat- und Triisocyanat-Einheit ausschließlich Urethangruppen enthalten. Diese Verbindungen zeigen im wesentlichen drei entscheidende Nachteile, die ihre Verwendung erschweren. Sie sind so hochviskos, daß sie mit großen Mengen an Comonomeren abgemischt werden müssen, die das Eigenschaftsniveau der ausgehärteten Polymerisate verschlechtern. Ihre Darstellung erfordert lange Reaktionszeiten, die über eine Tag hinausgehen. Außerdem erfolgt ihre Darstellung in einem niedrig siedenden, inerten Lösungsmittel, das in einem zusätzlichen Verfahrensschritt gegen Comonomere ausgetauscht werden muß.

45 Alle drei Probleme ließen sich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Harnstoffgruppen enthaltenden (Meth)-Acrylsäure-Derivate von Triisocyanaten lösen, indem sich diese direkt im Gemisch mit geeigneten Comonomeren, in deutlich kürzeren Reaktionszeiten, in Form niederviskoser Öle darstellen ließen, was aufgrund der üblicherweise erhöhten Kristallisationsneigung von Harnstoff-Derivaten überraschte.

50 Bevorzugte erfindungsgemäße (Meth)-Acrylsäure-Derivate sind Verbindungen der Formel I



10

in der

R<sup>1</sup> für Wasserstoff steht,R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,15 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Methyl bedeuten,Y<sup>1</sup> bis Y<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und zweiwertige geradkettige oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen,

die gegebenenfalls 1 oder 2 Sauerstoffbrücken enthalten können und gegebenenfalls durch 1 bis 2 zusätzliche (Meth)-Acryloyloxyreste substituiert sein können, bedeuten,

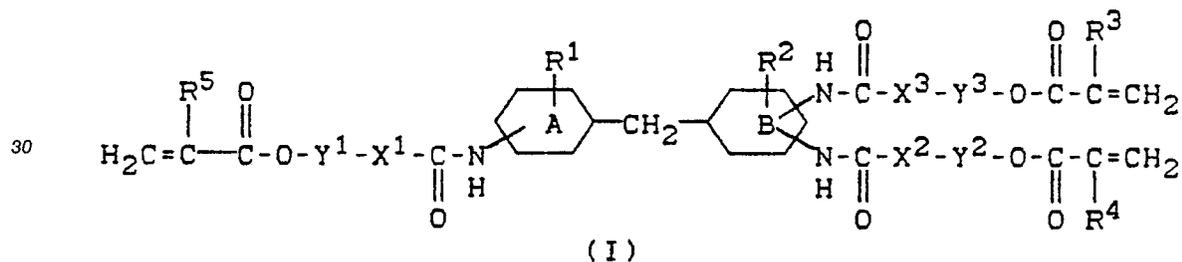
20 X<sup>1</sup> für -O- steht,X<sup>2</sup> und X<sup>3</sup> die Bedeutung von -NR<sup>1</sup>- haben,

der Ring B aromatisch oder gesättigt ist und

der Ring A gesättigt ist.

Insbesondere bevorzugt sind (Meth)-Acrylsäure-Derivate der Formel:

25



35

in der

R<sup>1</sup> für Wasserstoff steht,R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder Methyl steht,R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Methyl bedeuten,40 Y<sup>1</sup> bis Y<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und zweiwertige geradkettige oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls 1 oder 2 Sauerstoffbrücken enthalten können und gegebenenfalls durch 1 oder 2 zusätzliche (Meth)-Acryloyloxyreste substituiert sein können, bedeuten,

bedeuten,

X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> für -O- stehen,45 X<sup>3</sup> die Bedeutung von NR<sup>1</sup> hat,

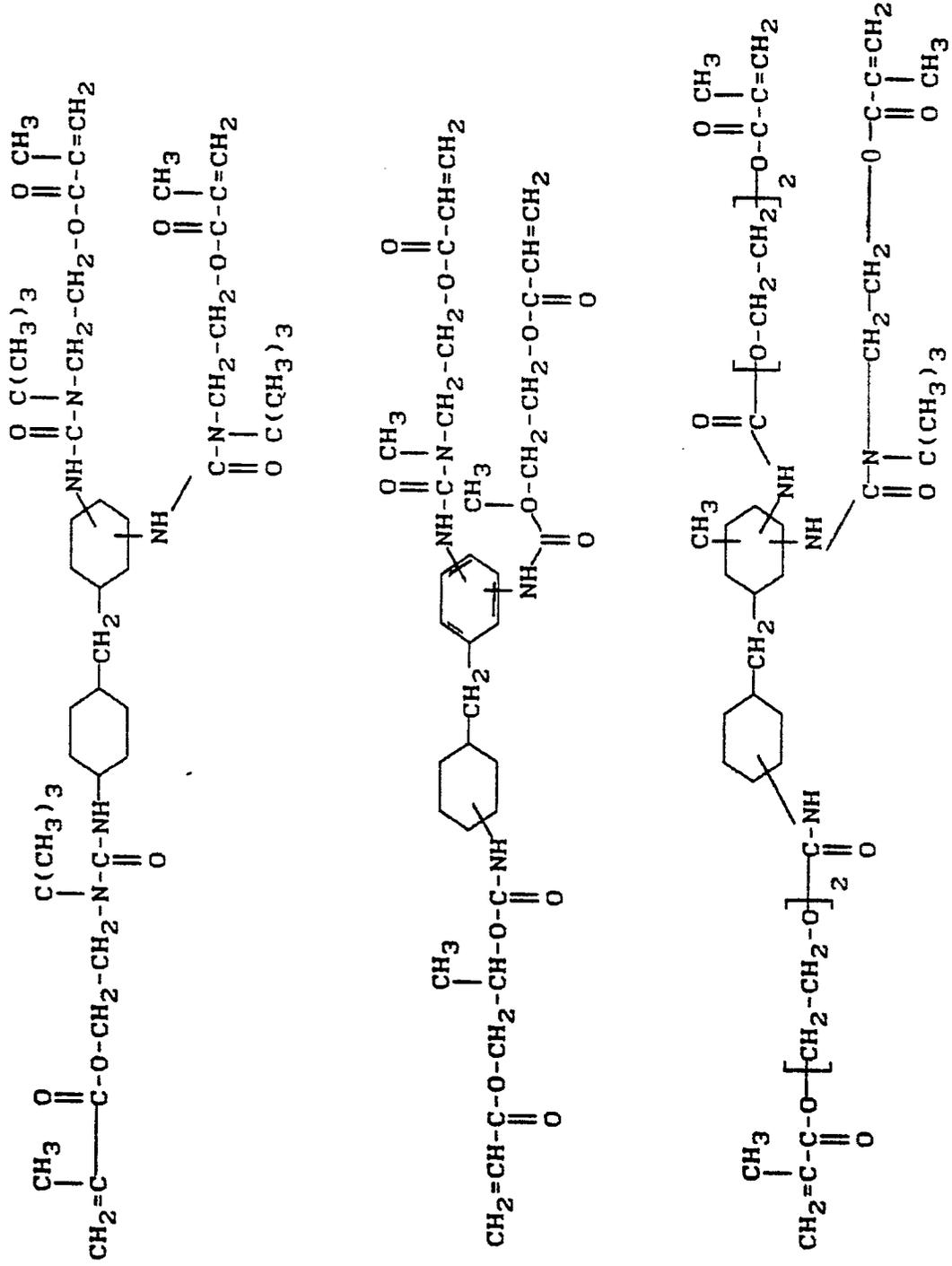
und die Ringe A und B gesättigt sind.

Beispielweise seien die folgenden (Meth)-Acrylsäure-Derivate genannt:

50

55

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55



5

10

15

20

25

30

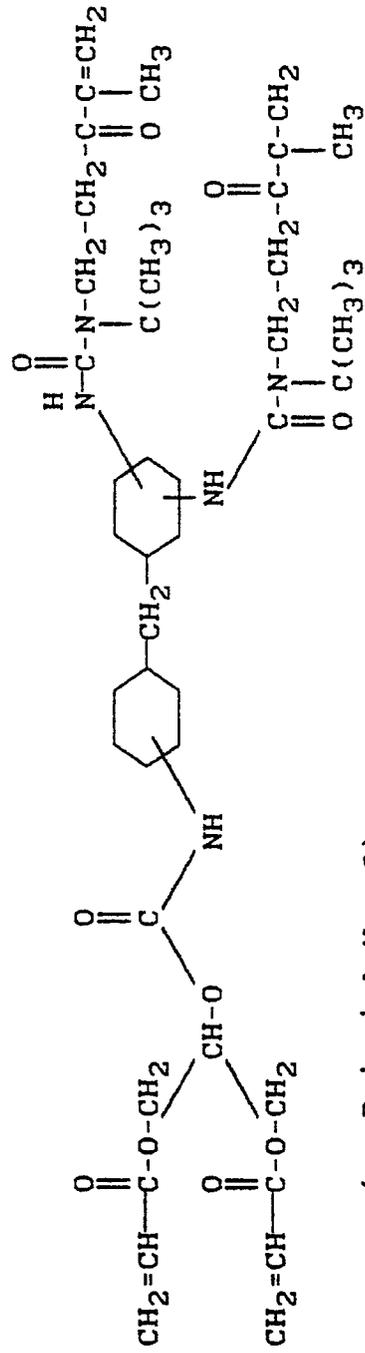
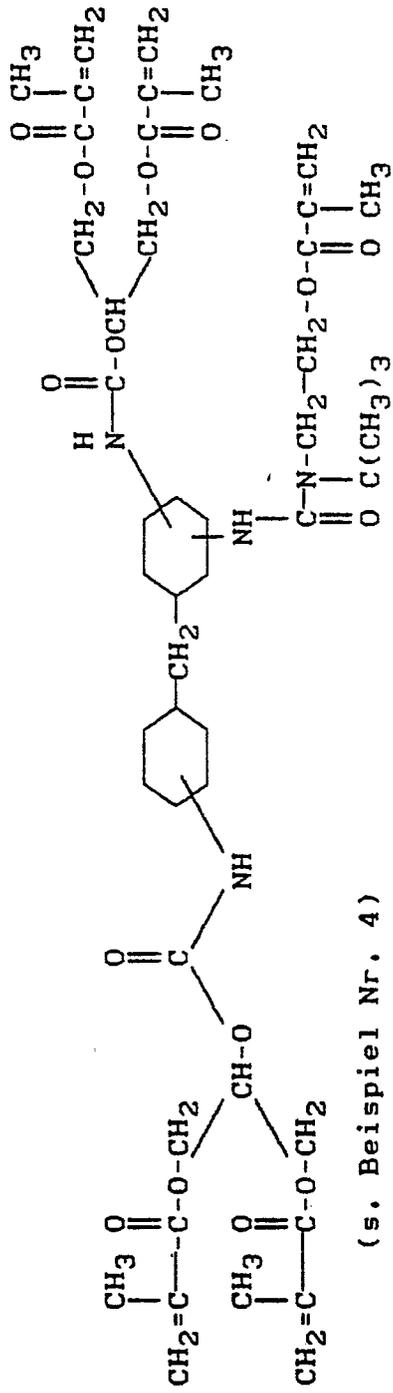
35

40

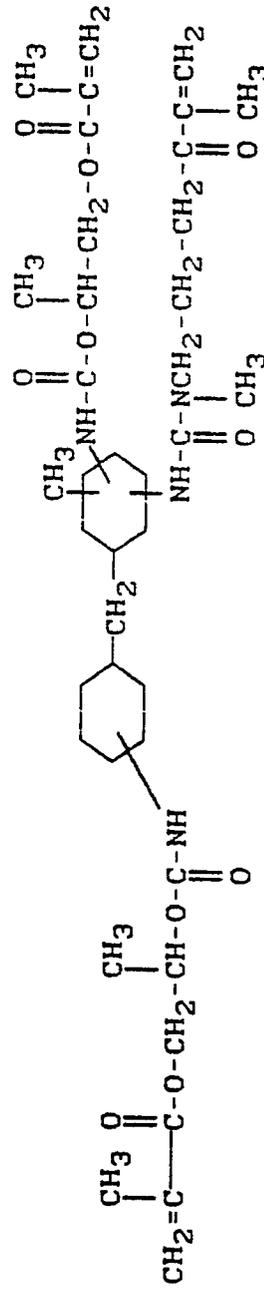
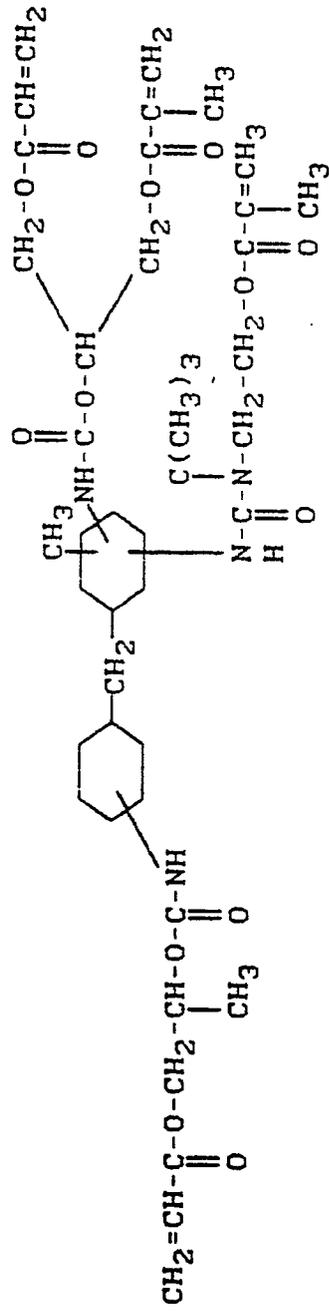
45

50

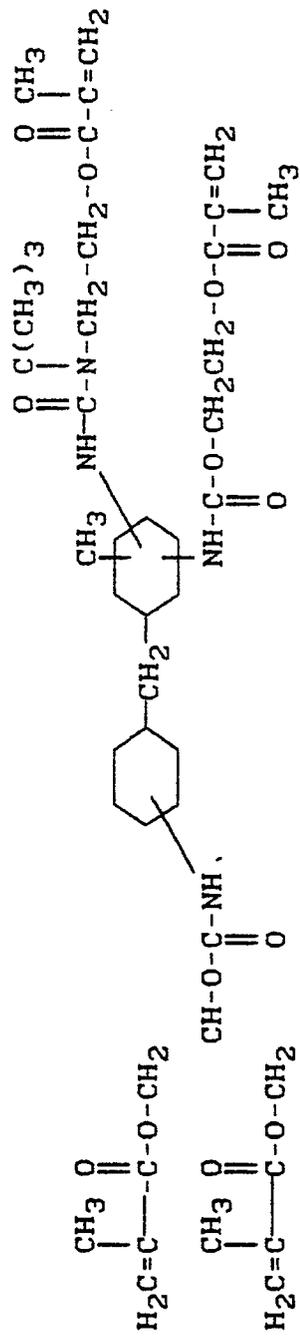
55



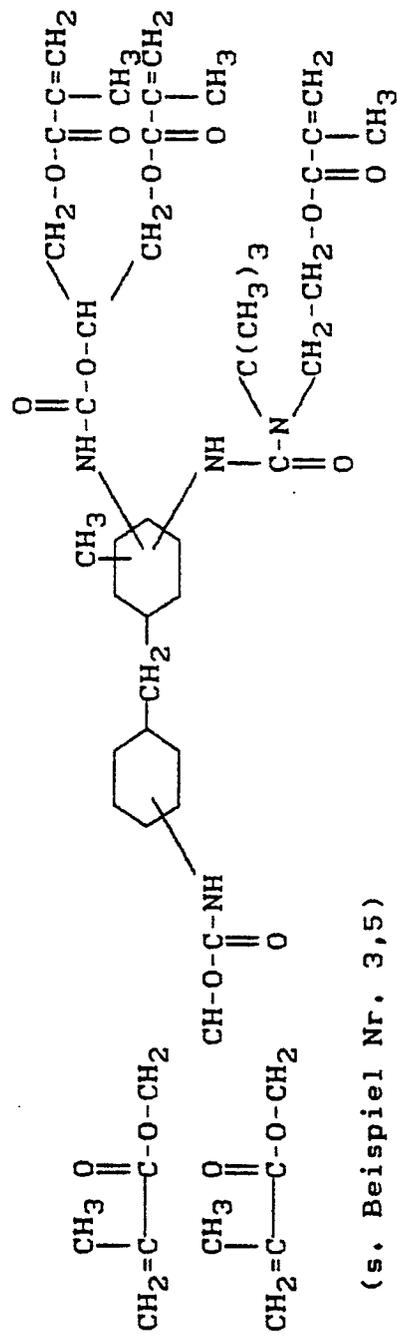
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55



5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55



(s. Beispiel Nr. 1)



(s. Beispiel Nr. 3,5)

5

10

15

20

25

30

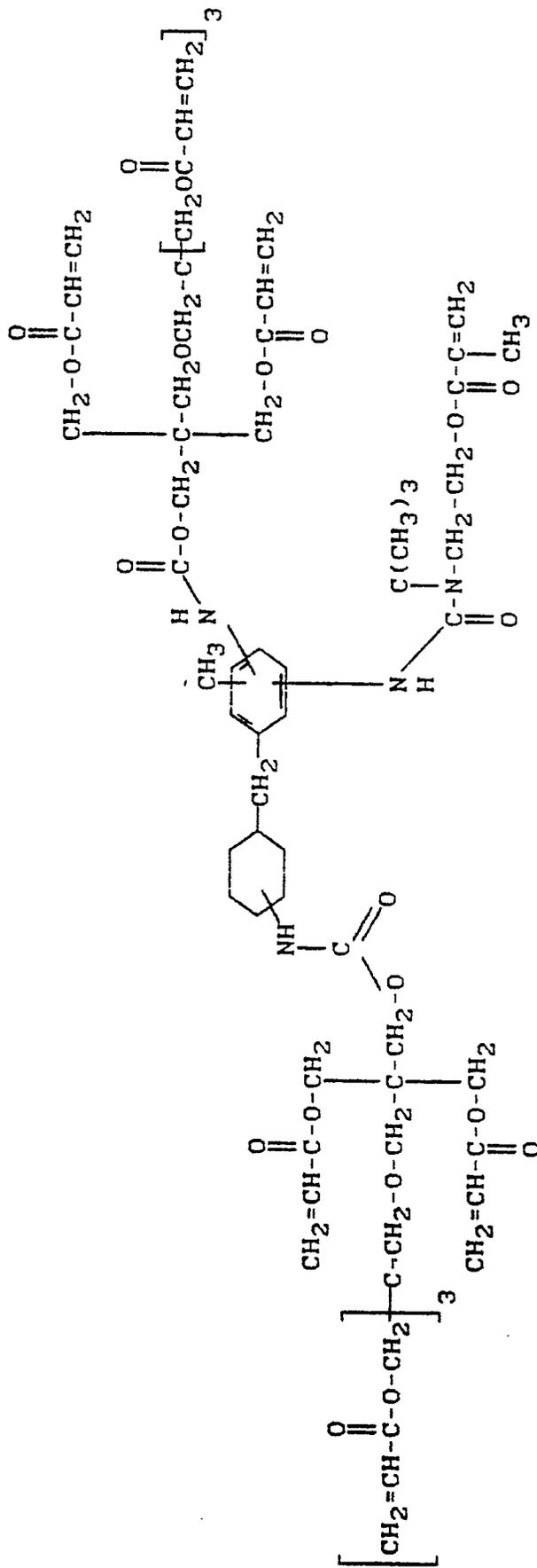
35

40

45

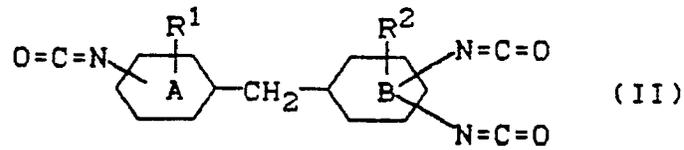
50

55



Es wurde auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäure-Derivate gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist; daß man ein Triisocyanat der Formel II

5



10

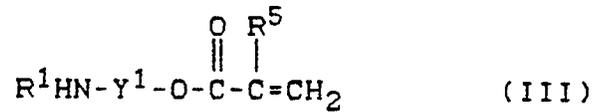
in der

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen Niederalkylrest stehen, und die Ringe

15

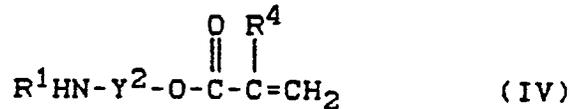
A und B gleich oder verschieden sind und aromatisch oder gesättigt sein können, mit Aminoalkyl-(Meth)-Acrylsäureester der Formel

20



und/oder

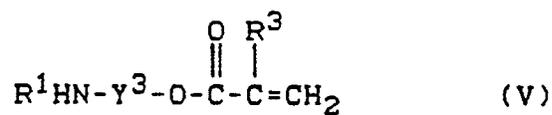
25



30

und/oder

35



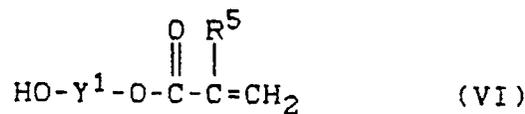
40

und gegebenenfalls mit Hydroxyalkyl-(Meth)-Acrylsäureestern der Formel

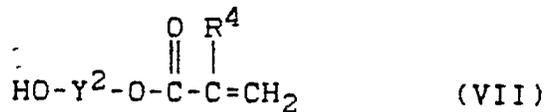
45

50

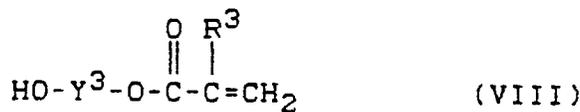
55



und/oder



und/oder



in denen

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

Y<sup>1</sup> bis Y<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und zweiwertige geradkettige oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken enthalten können und gegebenenfalls durch 1 bis 4 zusätzliche (Meth)-Acryloyloxyreste substituiert sein können, bedeuten, und

R<sup>1</sup> die oben beschriebene Bedeutung hat,

umsetzt

Triisocyanate der Formel II sind bekannt (DE-AI 3417684, DE-AI 3417683) und können durch Phosgenierung der entsprechenden Triaminverbindungen erhalten werden.

Hydroxyalkyl-(Meth)-Acrylsäureester der Formel VI bis VIII und Aminoalkyl-(Meth)-Acrylsäureester der Formel III bis V sind handelsüblich oder können in bekannter Weise durch partielle Veresterung der entsprechenden Polyole bzw. Veresterung von Alkanolaminen gegebenenfalls unter Verwendung von Schutzgruppen für die Aminofunktion hergestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen so durchgeführt, daß man, bezogen auf jede Isocyanatgruppe des Triisocyanats (II) 0 bis 0,8 Äquivalente eines Hydroxyalkyl-(Meth)-Acrylsäureesters der Formel VI, VII oder VIII und 0,2 bis 1,1 Äquivalente eines Aminoalkyl-(Meth)-Acrylsäureesters der Formel III, IV oder V oder Gemische der Verbindungen III bis VIII einsetzt, wobei die Summe aller Hydroxyläquivalente pro Isocyanatgruppe 0 bis 0,8 und die Summe aller Aminoäquivalente pro Isocyanatgruppe 0,2 bis 1,1 in der Weise ergeben soll, daß die Summe aus Hydroxyl- und Aminoäquivalenten pro Isocyanatgruppe 0,9 bis 1,1 ergibt.

Bevorzugt werden Verfahren, in denen bezogen auf jede Isocyanatgruppe des Triisocyanats (II) je 0,3 bis 0,7 Äquivalente eines Hydroxyalkyl-(Meth)-Acrylsäureesters der Formel VI, VII oder VIII und eines Aminoalkyl-(Meth)-Acrylsäureesters der Formel III, IV, oder V oder Gemische der Verbindungen III bis VIII eingesetzt werden, wobei die Summe aller Hydroxyläquivalente und die Summe aller Aminoäquivalente jeweils 0,3 bis 0,7 in der Weise ergeben soll, daß die Summe aus Hydroxyl- und Aminoäquivalenten pro Isocyanatgruppe 1,0 bis 1,05 ergibt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird unter Wasserausschluß in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt. Beispielsweise seien Chloroform, Tetrahydrofuran, Aceton, Dioxan, Dichlormethan, Toluol und Acetonitril genannt. Bevorzugte Lösungsmittel sind Chloroform, Toluol, Aceton und Dichlormethan.

Insbesondere kann das erfindungsgemäße Verfahren auch in einem Reaktivverdünner als Lösungsmittel erfolgen, der selbst (Meth)acrylatgruppen enthält und deshalb nach der Reaktion nicht entfernt werden muß, da er mit den erfindungsgemäßen Verbindungen copolymerisierbar ist. Das erhaltene Monomergemisch ist so direkt zur Herstellung von Dentalmaterialien geeignet. Geeignete Reaktivverdünner sind Mono- und Dimethacrylate von zweiwertigen Alkoholen wie Alkandiolen oder Ethylenglykolen und Propylenglykolen mit zwei bis zwölf Kohlenstoffatomen. Besonders geeignet sind Hexandioldimethacrylat und Triethylenglykoldi-

methacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat und Neopentylglykoldimethacrylat.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen im Temperaturbereich von 20 bis 100 °C, vorzugsweise von 30 bis 70 °C, durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch  
5 auch möglich, das Verfahren im Druckbereich von 1 bis 15 bar durchzuführen.

Bei der erfindungsgemäßen Umsetzung des Isocyanates (II) wird vorzugsweise unter Wasserausschluß gearbeitet (vorzugsweise unter 0,1 % Wasser).

Zur Beschleunigung der Umsetzung werden vorzugsweise zinnhaltige Katalysatoren wie Dibutylzinn-  
10 laurat, Zinn(II)-octoat oder Dibutylzinn-dimethoxid verwendet.

Es ist auch möglich, als Katalysatoren Verbindungen mit tertiären Aminogruppen oder Titanverbindungen einzusetzen. Beispielsweise seien die folgenden Katalysatoren genannt: Diazabicyclo[2.2.2]octan, Triethylamin, N-Methylpiperidin, Tetrabutoxy-titan (Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 19, S. 306 (1981)).

Im allgemeinen wird der Katalysator in einer Menge von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1,5  
15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktanden eingesetzt.

Die Umsetzung wird im allgemeinen in Gegenwart von 0,01 bis 0,2 Gew.-% eines Polymerisationsinhibitors, beispielsweise 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:

Der Hydroxylalkyl-(Meth)-Acrylsäureester (VI-VIII) wird in einem Lösungsmittel gelöst und unter Rühren  
20 zuerst mit dem Katalysator und dann mit dem Triisocyanat (II) versetzt. Nach Umsatz aller Hydroxylfunktionen (IR-Kontrolle, NCO-Titration) wird der Aminoalkyl-(Meth)-Acrylsäureester (III-V) zugetropft. Nach vollständiger Umsetzung der Isocyanatgruppen werden die Reaktionsprodukte durch Entfernen des Lösungsmittels isoliert. Eine vorherige Reinigung mit Hilfe von Absorbentien, beispielsweise Aktivkohle, Bleicherde, Kieselgel oder Aluminiumoxid ist selbstverständlich auch möglich.

Die erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäure-Derivate von Triisocyanaten können als Monomere zur  
25 Herstellung von polymeren Werkstoffen verwendet werden. Die Polymerisation kann in an sich bekannter Weise durch radikalische Initiierung durchgeführt werden und ergibt Polymerisate, die eine hohe Vernetzungsdichte aufweisen.

Die erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäurederivate von Triisocyanaten können insbesondere als Mono-  
30 mere für Dentalmaterialien verwendet werden. Als Dentalmaterialien seien beispielsweise Füllungsmaterialien für Zähne, Beschichtungsmittel für Zähne und Komponenten für die Herstellung von Zahnersatz genannt. Je nach Anwendungsgebiet können Dentalmaterialien weitere Hilfsstoffe enthalten.

Für die Anwendung als Monomere für Zahnfüllmassen oder Beschichtungsmittel (Zahnlacke) im  
35 Dentalbereich können die erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäure-Derivate von Triisocyanaten mit an sich bekannten Comonomeren gemischt werden. So kann beispielsweise die Viskosität dem Verwendungszweck angepaßt werden. Diese Monomermischungen haben im allgemeinen eine Viskosität im Bereich von 60 bis 20.000 mPa.s.

Beispielsweise seien die folgenden Comonomere genannt:

Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, 1,12-Dodecandiol-dimethacrylat, 1,6-Hex-  
40 andiol dimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, 2,2-Bis[p-(2'-hydroxy-3'-methacryloyloxypropoxy)-phenyl]propan, 2,2-Bis[p-(2'-methacryloyloxyethoxy)phenyl]propan. Von Vorteil sind auch Comonomere mit Urethangruppen, z. B. die bekannten Umsetzungsprodukte von 1 Mol eines Diisocyanats, z. B. Hexamethylendiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, mit 2 Molen eines Hydroxylalkyl-(meth)acrylsäureesters, z. B. Glycerindimethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat usw..

45 Weitere Beispiele für Comonomere sind:

Trimethylolpropan-tri(meth)-acrylat, Bis-(Meth)acryloyloxyethoxymethyl-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan (gemäß  
DE-A 2 931 925 und 2 931 926), 1,3-Di((meth)acryloyloxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan, 1,3-Bis(3-(meth)-acryloyloxyethylcarbamoxyloxy-propyl)-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan. Insbesondere werden Comonomere bevorzugt, die bei 13 mbar einen Siedepunkt über 100 °C besitzen.

50 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es ebenfalls bevorzugt, Mischungen verschiedener erfindungsgemäßer (Meth)-Acrylsäure-Derivate einzusetzen.

Der Anteil der erfindungsgemäßen Harnstoffgruppen enthaltenden (Meth)Acrylsäure-Derivate von Triisocyanaten in den Monomermischungen beträgt im allgemeinen 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 75 Gew.-%.

55 Es ist auch möglich, Monomermischungen einzusetzen, die mehrere Comonomere enthalten.

Die erfindungsgemäßen Harnstoffgruppen enthaltenden (Meth)-Acrylsäure-Derivate von Triisocyanaten lassen sich, gegebenenfalls in Mischung mit den genannten Monomeren, mit an sich bekannten Methoden zu vernetzten Polymerisaten aushärten (G.M. Brauer, H. Argentar, Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 212, S. 359-

371 (1983)). Für die sogenannte Redoxpolymerisation ist ein System aus einer peroxidischen Verbindung und einem Reduktionsmittel, beispielsweise auf Basis tertiärer aromatischer Amine, geeignet. Beispiele für Peroxide sind:

Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid und Di-4-Chlorbenzoylperoxid.

5 Als tertiäre aromatische Amine seien beispielsweise N,N-Dimethyl-p-toluidin, Bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin, Bis(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylanilin und das in der DE-A 2 759 239 beschriebene N-Methyl-N-(2-methyl-carbamoyloxypropyl)-3,5-dimethylanilin genannt.

Die Konzentration des Peroxids bzw. des Amins wird vorteilhaft so gewählt, daß sie 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Monomermischung beträgt. Die Peroxid- bzw. aminhaltige

10 Monomermischungen werden bis zur Anwendung getrennt gelagert.

Die erfindungsgemäßen Monomeren können auch durch Bestrahlung mit UV-Licht oder sichtbarem Licht (beispielsweise im Wellenlängenbereich von 230 bis 650 nm) zur Polymerisation gebracht werden. Als Initiatoren für die fotoinitierte Polymerisation eignen sich beispielsweise Benzil, Benzildimethylketal, Benzoinmonoalkylether, Benzophenon, p-Methoxybenzophenon, Fluorenol, Thioxanthon, Phenanthrenchinon

15 und 2,3-Bornandion (Campherchinon), gegebenenfalls in Gegenwart von synergistisch wirkenden Fotoaktivatoren, wie N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, Triethanolamin, 4-N,N-Dimethyl-aminobenzolsulfonsäurebisallylamid.

Die Durchführung des Fotopolymerisationsverfahrens ist beispielsweise in der DE-A 3 135 115 beschrieben.

20 Neben den oben beschriebenen Initiatoren können den erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureestern an sich für diesen Einsatzzweck bekannte Lichtschutzmittel und Polymerisations-Inhibitoren zugesetzt werden.

Das Lichtschutzmittel und der Polymerisations-Inhibitor werden jeweils im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 0,50 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Monomermischung eingesetzt. Die Monomermischungen können ohne Zusatz von Füllstoffen als Beschichtungsmittel für Zähne (Zahnlacke)

25 eingesetzt werden. Nach der Polymerisation erhält man einen kratzfesten Überzug auf dem Substrat.

Bei der Verwendung als Zahnfüllmassen setzt man den erhaltenen Monomermischungen im allgemeinen Füllstoffe zu. Um einen hohen Füllgrad erreichen zu können, sind Monomermischungen, die eine Viskosität im Bereich von 60 bis 20.000 mPa.s besitzen, besonders vorteilhaft. Den die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I enthaltenden Monomermischungen können vorzugsweise anorganische Füllstoffe

30 zugemischt werden. Beispielsweise seien Bergkristall, Quarzit, Kristobalit, Quarzglas, hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Glaskeramiken, beispielsweise Lanthan und Zirkon enthaltende Glaskeramiken (DE-A 2 347 591) genannt.

Die anorganischen Füllstoffe werden zur Verbesserung des Verbundes zur Polymermatrix des Polymethacrylats vorzugsweise mit einem Haftvermittler vorbehandelt. Die Haftvermittlung kann beispielsweise

35 durch eine Behandlung mit Organosiliciumverbindungen erreicht werden (E.P. Plueddemann, Progress in Organic Coatings, 11, 297 bis 308 (1983)). Bevorzugt wird 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan eingesetzt.

Die Füllstoffe für die erfindungsgemäßen Zahnfüllmassen weisen im allgemeinen einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis 100  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 0,05 bis 50  $\mu\text{m}$  auf, besonders bevorzugt

40 0,05 bis 5  $\mu\text{m}$ . Es kann auch vorteilhaft sein, mehrere Füllstoffe nebeneinander einzusetzen, die einen voneinander verschiedenen Teilchendurchmesser und verschiedenen Silanisierungsgrad besitzen.

Der Füllstoffanteil in den Zahnfüllmassen beträgt im allgemeinen 5 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-%.

Für die Herstellung der Zahnfüllmassen werden die Komponenten unter Verwendung handelsüblicher

45 Knetmaschinen verarbeitet.

Der Anteil der erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäure-Derivate in den Füllmassen beträgt im allgemeinen 5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Füllmasse. Die Aushärtung der Zahnfüllmassen zu einem Formkörper erfolgt in der Kavität des Zahnes mit den oben genannten Methoden. Aufgrund der hohen Verschleißfestigkeit der erhaltenen Zahn-Füllung sind Zahnfüllmassen, die die erfindungsgemäßen Verbindungen in polymerisierter Form enthalten, insbesondere zur Anwendung im Seiten-

50 zahnbereich geeignet.

Die erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäure-Derivate von Triisocyanaten können auch als Komponenten bei der Herstellung von Zahnersatz eingesetzt werden.

Dabei werden die erfindungsgemäßen Monomeren mit den üblicherweise verwendeten, an sich bekannten Bestandteilen kombiniert. Vorzugsweise werden die Monomeren im Gemisch mit Alkylmethacrylaten, wie Methylmethacrylat eingesetzt. Es können auch zusätzlich an sich bekannte Perlpolymerisate zugesetzt werden. Zur Einstellung der Zahnfarbe können bekannte anorganische und organische Farbpigmente und Trübungsmittel zugesetzt werden. Auch die Anwendung von Stabilisatoren und Lichtschutzmitteln ist

möglich.

Die Kunststoffzähne werden durch radikalische Polymerisation der Dentalmassen unter Formgebung hergestellt. Die Verarbeitung ist sowohl nach Injektionsverfahren als auch Prägeverfahren möglich und erfolgt im allgemeinen nach den üblichen Herstellungsmethoden für Zähne auf Basis von Poly-  
 5 (methacrylat), z. B. durch thermische Polymerisation unter Verwendung von an sich bekannten Polymerisationsinitiatoren, beispielsweise auf Basis von Peroxiden und Azoverbindungen, wie Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, Cyclohexylpercarbonat, Azoisobuttersäuredinitril. Gut geeignet sind auch Mischungen von Polymerisationsinitiatoren mit unterschiedlichen Halbwertszeiten bezüglich ihres Zerfalls.

10

Beispiel 1-5: Herstellung von Addukten aus Triisocyanaten, Hydroxyalkyl-(Meth)-Acrylsäureestern und Aminoalkyl-(Meth)-Acrylsäureestern

Im folgenden benutzte Abkürzungen:

- 15 GDMA: "Glycerindimethacrylat" (Isomerengemisch aus 1,3- und 1,2-Bis-methacryloyloxy-propanol)  
 HDMA: "Hexandioldimethacrylat" (1,6-Bis-methacryloyloxyhexan)  
 HEMA: "2-Hydroxyethylmethacrylat" (2-Methacryloyloxyethanol)  
 BAEMA: "N-tert. Butylaminoethylmethacrylat" (N-tert.-Butyl-N-2-methacryloyloxyethyl-amin)  
 Triisocyanat: Triisocyanato-dicyclohexylmethan (Isomerengemisch mit einem NCO-Gehalt von 41,5 Gew.-  
 20 %)  
 M-Triisocyanat: Triisocyanato-cyclohexyl-methylcyclohexyl-methan (Isomerengemisch mit einem NCO-Gehalt von 38,2 Gew.-%)  
 Stabilisator: 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol  
 Katalysator: Zinn(II)-octoat.

25

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäure-Derivate:

- Zu einem bei 30 °C gerührten Gemisch aus HDMA, GDMA, Stabilisator und Katalysator wird der 1.  
 30 Zulauf (Triisocyanat, M-Triisocyanat) getropft, auf 55 °C erwärmt und bei dieser Temperatur bis zum vollständigen Verbrauch des GDMA's gerührt. Nun wird der einen weiteren Hydroxyalkyl-(Meth)-Acrylsäureester enthaltende 2. Zulauf (z.B. HEMA) zugegeben und erneut so lange bei unveränderter Temperatur gerührt bis auch diese Alkoholkomponente vollständig abreagiert ist. Dann wird der einen Aminoalkyl-(Meth)-Acrylsäureester enthaltende 3. Zulauf (z.B. BAEMA) zugetropft und bei 55 °C bis zum vollständigen  
 35 Verbrauch aller Isocyanatgruppen gerührt. Man erhält ein farbloses Monomerengemisch, das direkt für die Herstellung von Dentalmaterialien eingesetzt werden kann.

40

45

50

55

Tabelle 1

Einsatzmengen gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift (- alle Angaben in g (mol))				
	1	2	3	4
5	Vorlage:			
	90.19 (0.355)	96.14 (0.355)	100.0 (0.393)	191.39 (0.735)
	54.73 (0.240)	54.73 (0.240)	109.45 (0.480)	109.45 (0.480)
10	0.36 (0.002)	0.38 (0.002)	0.26 (0.001)	0.37 (0.002)
	0.12	0.12	0.12	0.12
	Zulauf 1:			
15	79.35 (0.721NCO)	79.35 (0.721NCO)	79.35 (0.721NCO)	72.91 (0.720NCO)
	Zulauf 2:			
	31.25 (0.240)	-	-	-
20	Zulauf 3:			
	45.12 (0.243)	90.24 (0.487)	45.12 (0.243)	45.12 (0.245)

25

Beispiel 5

Anstelle des Reaktivverdünners HDMA werden 150 ml Chloroform eingesetzt und ansonsten entsprechend Beispiel 3 verfahren.

30

Nach beendeter Reaktion wird das Chloroform abgezogen und das erfindungsgemäße Addukt aus M-Triisocyanat, GDMA und BAEMA in Form eines farblosen Öles erhalten.

IR (Film):  $\nu = 3360, 2920, 1720, 1640, 1519, 1450, 1320, 1298, 1158, 1007, 942, 812, 752 \text{ cm}^{-1}$ .

35

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\delta = 1,38$  (s, 3H, Cyclohexyl- $\text{CH}_3$ ), 0,9-1,6 (m, 20H, CH- und  $\text{CH}_2$  der Dicyclohexylmethan-Einheit), 1,4 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1,93 (bs, 15H,  $\text{COCH}_3$ ), 3,4 (m, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 4,3 (m,

10H,  $\text{OCH}_2$ ), 5,3 (m, 2H, O-CH), 5,6, 6,12 (2m, je 5H, vinyl-H) ppm.  
 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta = 18,3, 28,7, 29,4$  ( $\text{CH}_3$ ), um 30 (C der Dicyclohexylmethan-Einheit), 43,2 ( $\text{NCH}_2$ ), 55,9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 62,7 ( $\text{OCH}_2$ ), 69,5 (O-CH), 126,2 (=  $\text{CH}_2$ ), 135,8 (=  $\text{CCH}_3$ ), 155,0 (O-CO-NH), 158,5 (N-CO-N), 166,7 (O-CO-C) ppm.

40

Beispiel 6

45

Die Monomermischung gemäß Beispiel 3 bestehend aus 70 Gew.-% des Adduktes aus M-Triisocyanat, GDMA und BAEMA und 30 Gew.-% HDMA wird versetzt mit 0,2 Gew.-% Campherchinon und 0,5 Gew.-% 4-N,N-Dimethylaminobenzolsulfonsäurebisallylamid und unter Lichtausschluß zu einer aktivierten Monomermischung verarbeitet. Diese härtet durch sichtbares Licht bei einer Belichtungsdauer von 60s zu einem Kunststoff hoher mechanischer Stabilität aus und ist als Verschlußmaterial im Dentalbereich (Sealer, Liner, Zahnlack) verwendbar.

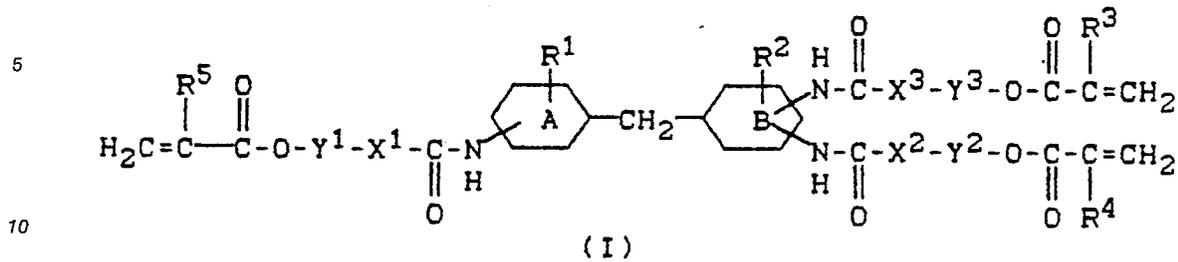
50

Zur Herstellung einer Zahnfüllmasse werden 25 Gewichtsteile der aktivierten Monomermischung und 75 Gewichtsteile einer von mit 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan silanisierter Mischung aus pyrogener Kieselsäure und gemahlene Quarzgläsern in einem handelsüblichen Knetter bei Raumtemperatur zu einer Paste verarbeitet. Ein nach DIN 13 922 mit einer handelsüblichen Dentallampe (Translux<sup>®</sup>) ausgehärteter Probekörper, der aus dieser Paste hergestellt wurde, zeigt neben einem hohen Biegemodul und einer hohen Biegefestigkeit insbesondere eine gute Abrasionsbeständigkeit.

55

**Ansprüche**

1. (Meth)-Acrylsäure-Derivate von Triisocyanaten der Formel



in der

15 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen Niederalkylrest stehen,  
 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Methyl bedeuten,  
 Y<sup>1</sup> bis Y<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und zweiwertige geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken enthalten können und gegebenenfalls durch 1 bis 4 zusätzliche (Meth)-Acryloyloxy-Reste substituiert sein können, bedeuten,  
 20 X<sup>1</sup> bis X<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und -NR<sup>1</sup>- oder -O- bedeuten, wobei mindestens einer der Reste X<sup>1</sup> bis X<sup>3</sup> -NR<sup>1</sup>- bedeutet und R<sup>1</sup> die oben beschriebene Bedeutung hat und die Ringe A und B gleich oder verschieden sind und aromatisch oder gesättigt sein können.

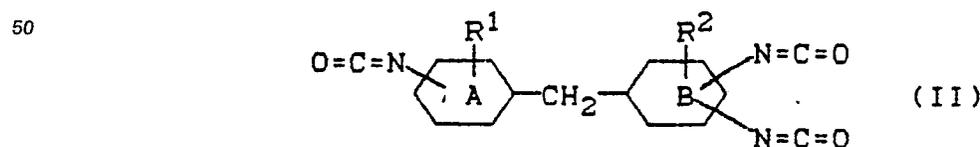
2. (Meth)-Acrylsäure-Derivate von Triisocyanaten der Formel I nach Anspruch 1, worin

25 R<sup>1</sup> für Wasserstoff steht,  
 R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,  
 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Methyl bedeuten,  
 Y<sup>1</sup> bis Y<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und zweiwertige geradkettige oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls 1 oder 2 Sauerstoffbrücken enthalten können und gegebenenfalls durch 1 oder 2 zusätzliche (Meth)-Acryloyloxy-Reste substituiert sein können, bedeuten,  
 30 X<sup>1</sup> für -O- steht,  
 X<sup>2</sup> und X<sup>3</sup> die Bedeutung von -NR<sup>1</sup>- haben,  
 der Ring B aromatisch oder gesättigt ist und der Ring A gesättigt ist.

3. (Meth)-Acrylsäure-Derivate von Triisocyanaten der Formel I nach den Ansprüchen 1 und 2, worin

35 R<sup>1</sup> für Wasserstoff steht,  
 R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder Methyl steht,  
 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Methyl bedeuten,  
 40 Y<sup>1</sup> bis Y<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und zweiwertige geradkettige oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls 1 oder 2 Sauerstoffbrücken enthalten können und gegebenenfalls durch 1 oder 2 zusätzliche (Meth)-Acryloyloxy-Reste substituiert sein können, bedeuten,  
 X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> für -O- stehen,  
 45 X<sup>3</sup> die Bedeutung von NR<sup>1</sup> hat, und die Ringe A und B gesättigt sind.

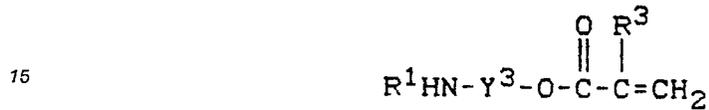
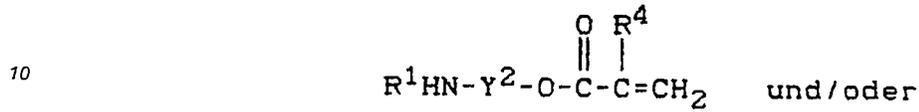
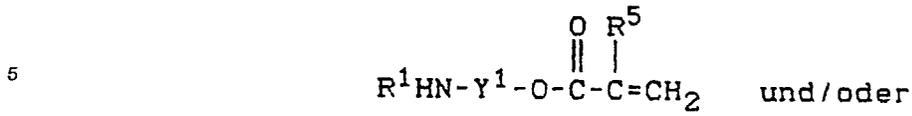
4. Verfahren zur Herstellung der (Meth)-Acrylsäure-Derivate nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Triisocyanat der Formel II



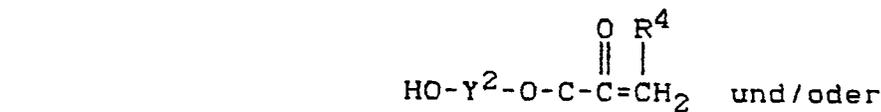
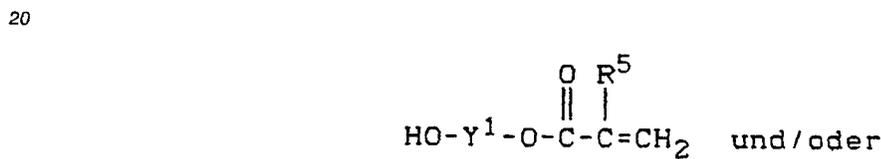
in der

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen Niederalkylrest stehen, und die Ringe A und B gleich oder verschieden sind und aromatisch oder gesättigt sein können,

mit Aminoalkyl-(Meth)-Acrylsäureestern der Formel



und gegebenenfalls mit Hydroxalkyl-(Meth)-Acrylsäureester der Formel



35

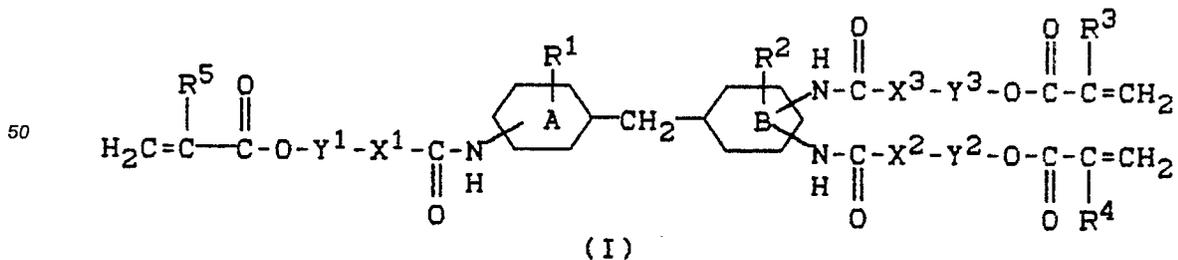
in denen

40  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Methyl bedeuten und  $Y^1$  und  $Y^3$  gleich oder verschieden sind und zweiwertige geradkettige oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken enthalten können und gegebenenfalls durch 1 bis 4 zusätzliche (Meth)-Acryloyloxy-Reste substituiert sein können, bedeuten und

$R^1$  die oben beschriebene Bedeutung hat, umsetzt.

5. Polymerisat aus (Meth)-Acrylsäure-Derivaten von Triisocyanaten der Formel I

45



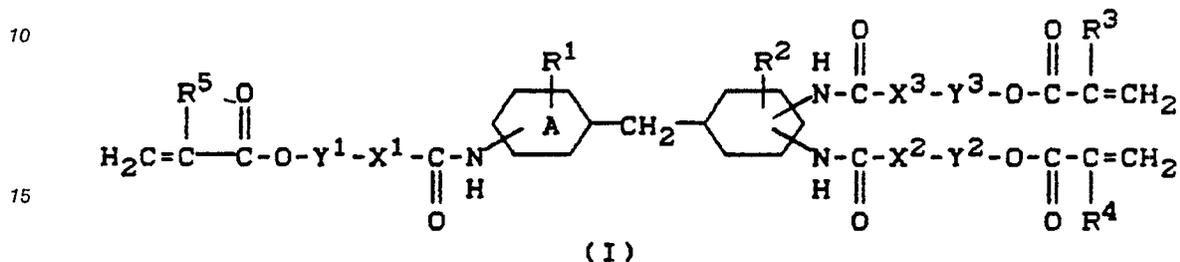
55

in der

$R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen Niederalkylrest stehen,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

Y<sup>1</sup> bis Y<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und zweiwertige geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken enthalten können und gegebenenfalls durch 1 bis 4 zusätzliche (Meth)-Acryloyloxy-Reste substituiert sein können, bedeuten, X<sup>1</sup> und X<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und -NR<sup>1</sup>- oder -O- bedeuten, wobei mindestens einer der Reste X<sup>1</sup> bis X<sup>3</sup> -NR<sup>1</sup>- bedeutet und R<sup>1</sup> die oben beschriebene Bedeutung hat und die Ringe A und B gleich oder verschieden sind und aromatisch oder gesättigt sein können.

6. Verwendung von (Meth)-Acrylsäure-Derivaten von Triisocyanaten der Formel I



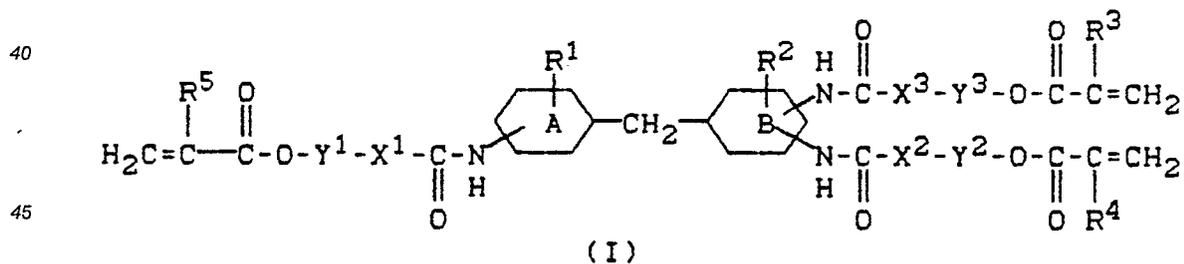
in der  
 20 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen Niederalkylrest stehen, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Methyl bedeuten, Y<sup>1</sup> bis Y<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und zweiwertige geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken enthalten können und gegebenenfalls durch 1 bis 4 zusätzliche (Meth)-Acryloyloxy-Reste substituiert sein können,  
 25 X<sup>1</sup> bis X<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und -NR<sup>1</sup>- oder -O- bedeuten, wobei mindestens einer der Reste X<sup>1</sup> bis X<sup>3</sup> -NR<sup>1</sup>- bedeutet und R<sup>1</sup> die oben beschriebene Bedeutung hat und die Ringe A und B gleich oder verschieden sind und aromatisch oder gesättigt sein können, im Dentalbereich.

7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die (Meth)-Acrylsäure-Derivate von Triisocyanaten der Formel I in Zahnfüllmassen eingesetzt werden.

8. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die (Meth)-Acrylsäure-Derivate von Triisocyanaten der Formel I in Beschichtungsmitteln für Zähne eingesetzt werden.

9. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die (Meth)-Acrylsäure-Derivate von Triisocyanaten der Formel I für die Herstellung von Kunststoffzähnen eingesetzt werden.

10. Dentalmaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß sie (Meth)-Acrylsäure-Derivate von Triisocyanaten der Formel I



in der  
 50 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen Niederalkylrest stehen, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Methyl bedeuten, Y<sup>1</sup> bis Y<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und zweiwertige geradkettige oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls 1 bis 3 Sauerstoffbrücken enthalten können und gegebenenfalls durch 1 bis 4 zusätzliche (Meth)-Acryloyloxy-Reste substituiert sein können,  
 55 X<sup>1</sup> bis X<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und -NR<sup>1</sup>- oder -O- bedeuten, wobei mindestens einer der Reste X<sup>1</sup> bis X<sup>3</sup> -NR<sup>1</sup>- bedeutet und R<sup>1</sup> die oben beschriebene Bedeutung hat und die Ringe A und B gleich oder verschieden sind und aromatisch oder gesättigt sein können, enthalten.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 8995

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 266 589 (BAYER) * Anspruch 1 *; & DE-A-3636189 (Kat. D) ---	1	C 07 C 275/26 C 07 C 275/28
A	DE-A-2 308 036 (ORDENA LENINA INSTITUT CHIMITSCHESKOJ FISIKI AKADEMII NAUK) * Anspruch 7 * ---	1	A 61 K 6/08 A 61 K 6/09 C 08 F 20/36
A	EP-A-0 209 365 (MINNESOTA MINING) * Anspruch 5 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 07 C 275/26 C 07 C 275/28 A 61 K 6/09 A 61 K 6/08 C 08 F 20/36
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 27-08-1990	Prüfer KAPTEYN H G
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)